

전도성 Polyaniline-Polystyrene 복합체의 제조와 물성에 관한 연구

고형철, 오세용
서강대학교 화학공학과

Studies on the Preparation and Physical Properties
of Conducting Polyaniline-Polystyrene Composites

Hyung-chul Koh, Se-young Oh
Department of Chemical Engineering, Sogang University

서론

1977년 iodine으로 도핑된 폴리아세틸렌이 금속적인 전기전도도를 가진다고 보고된 이후, 전도성 고분자는 많은 관심을 모으고 있다[1]. 그러나 전도성 고분자는 열적 안정성과 가공성이 떨어지기 때문에 응용분야에 있어서 많은 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구가 진행중에 있고 또한 가공성을 향상시킬 수 있는 여러가지 방법이 보고되었다[2, 3]. 이 중에서 polyaniline(PANI)에 긴 알킬 사슬을 가지는 dodecylbenzene sulfonic acid(DBSA)와 같은 유기산으로 도핑한 PANI-DBSA 착체는 고분자 사슬간의 강한 인력이 감소되어, 일반적인 유기용매(클로로포름, xylene 등)에 대한 용해도가 크게 증가하였다[4]. 하지만 이 방법은 PANI-HCl 착체를 암모니아수로 환원시킨 후, DBSA로 재도핑시켜야 하는 번거로움이 있다.

본 연구에서는 PANI-polystyrene(PS) 복합체의 제조에 있어서 아닐린 중합시 DBSA로 도핑시키면서 동시에 PS와 용액 블렌딩 시키는 새로운 중합방법을 개발하여 생성된 PANI-PS 복합체의 전도도, 형태, 용해도 및 열 안정성에 대해서 보고한다.

실험

정제된 아닐린 단량체를 PS를 함유하고 있는 xylene 용액에 넣어 교반시키고, 산화제[ammonium persulfate(APS), 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ)]와 DBSA의 xylene 용액을 1시간 동안 위 용액에 첨가하였다. 21시간 실온에서 중합시킨 후, 이 용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 생성된 PANI-PS 복합체를 침전시키고, 세척 및 여과 후 45°C에서 진공 건조시켰다. PANI-PS 복합체에서 PANI의 함유량은 원소분석 및 중량 측정으로 계산하였고, IR, SEM 분광학 장치를 사용하여 복합체의 형태 및 구조를 조사하였다. 전도도는 4-probe 방법으로 측정하였고, 열 안정성은 TGA 및 열처리에 따른 전도도 변화의 측정으로 비교 검토하였다.

결과 및 고찰

PS를 함유하고 있는 xylene 용액에서 APS와 DDQ의 산화제로 아닐린을 중

합하여 PANI-PS 복합체를 얻었다. 아닐린과 PS의 조성비에 따른 PANI의 수율, 함유량 및 전도도를 Table 1에 나타내었다. APS로 중합한 PANI의 수율은 24-32%를 나타내고, Run No.7과 같이 그 수율은 산화제 농도의 증가에 따라 증가하였다. 한편 PANI이 10% 함유된 복합체는 클로로포름, xylene과 같은 유기용매에 녹지만, 그 함유량이 증가함에 따라 용해도가 감소하였다. 이러한 결과는 APS에 의한 중합에서 산화제가 아닐린을 산화시키면서 부산물로 생성되는 황산이 일부분 도판트로 작용되기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같은 결점을 보완하기 위해서 황산과 같은 강산을 생성하지 않는 DDQ로 중합한 경우 Run No.4, 6, 11과 같이 복합체에 함유된 PANI의 양에 따른 전도도는 감소하지만, PANI의 수율은 APS로 중합한 경우(Run No.9)보다 1.6배 큰 83-90%의 높은 값을 나타내었고, 복합체의 용해도도 향상되었다. APS 산화제에 의해서 생성된 PANI-PS의 전도도는 PANI의 함유량이 1-2%인 경우에도 10^{-4} - 10^{-5} S/cm를 나타내어 PS의 전도도(10^{-17} - 10^{-19} S/cm)에 비해서 12-15승 증가하였고, 그림 1과 같이 그 함유량이 증가함에 따라 가파르게 증가하여 percolation threshold 현상을 나타내었다. 특히 임계 분율(10%) 전후에서 10^{-1} S/cm의 높은 전도도를 나타내어 전도성 복합재료로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

Table 1. The yield, PANI weight fraction and electrical conductivity of composites prepared under various PS/ANI ratios.

Run No.	PS/ANI (wt/wt)	Yield of the composite(%)	Yield of the polyaniline(%)	PANI-DBSA weight fraction(%)	Conductivity (S/cm)
1	20/1	97.6	28.6	1.4	0.00004
2	10/1	93.2	26.0	2.4 (3.8)	0.00032
3	5/1	87.3	25.5	4.7 (5.4)	0.0035
4	5/1 ^b	97.9	83.1	10.9	0.0066
5	3/1	82.8	31.2	9.4 (10.26)	0.016
6	2/1 ^b	96.7	90.2	24.0 (24.6)	0.053
7	1.5/1	73.0	32.0	17.6	0.1
8	1/1	66.0	31.5	24.4	0.17
9	1/1 ^a	77.0	53.8	35.1	0.6
10	0/1		23.8	1.000	1.7
11	0/1 ^b		86.3	1.000	0.16

Polymerized for 21h at room temperature

[aniline]/[ammonium persulfate]=2.2 [aniline]/[DBSA]=1

^a [aniline]/[ammonium persulfate]=1.4

^b [aniline]/[DDQ]=1

A parenthesis represents PANI-DBSA weight fraction by elemental analysis.

복합체 전도도의 열 안정성을 조사하기 위하여 PANI에 질소와 공기 분위기에서 각각 180°C로 3시간 동안 열처리를 하면서 전도도의 변화를 측정한 결과, 그림 2와 같이 DBSA로 도핑한 PANI은 PANI-HCl 착체보다 열처리에 따른 전도도의 변화가 작아 열적 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 DBSA와 같은 큰 분자를 갖는 도판트가 열처리에 따라 고분자 사슬에서 빠져 나오기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

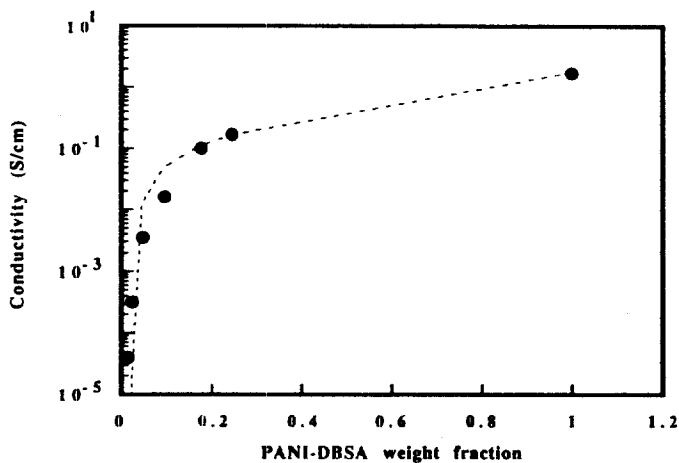


Fig 1. Dependence of electrical conductivity of the PANI-PS composites as a function of PANI-DBSA weight fraction

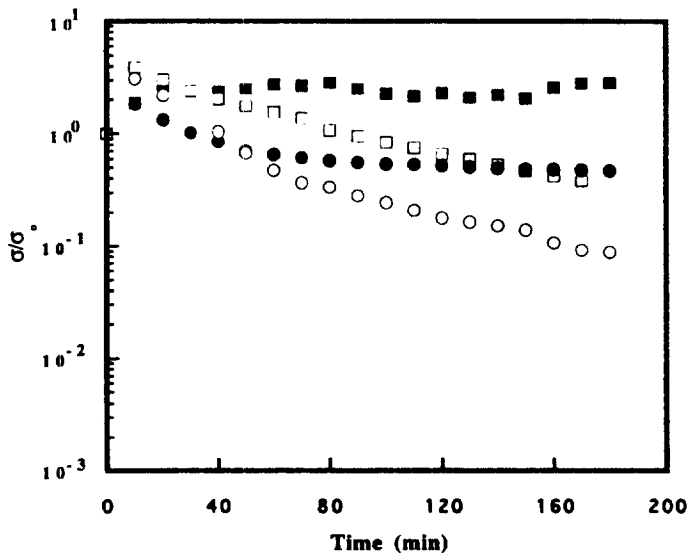


Fig 2. Changes in electrical conductivity of polyaniline during exposure to nitrogen(■:DBSA, ●:HCl) or air (□:DBSA, ○:HCl) at 180°C.

그림 3은 SEM으로 PANI의 함유량에 따른 PANI-PS의 형태를 관찰한 사진을 나타낸 것이다. PANI의 함유량이 2.4 wt.%인 복합체에서 PANI의 domain은

PS의 피브릴 구조에 가려 잘 보이지 않고, 9.4 wt.%인 경우에는 500 nm 크기를 가지는 granule 모양의 PANI domain이 불규칙적으로 분포하였다. PANI이 24 wt.%이상 함유된 복합체는 PS의 피브릴 구조가 사라지고 균일하게 분포된 granule 형상을 나타내어, PANI과 거의 비슷한 형태를 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PANI의 함유량에 따른 복합체의 IR 스펙트럼에서도 확인되었다.

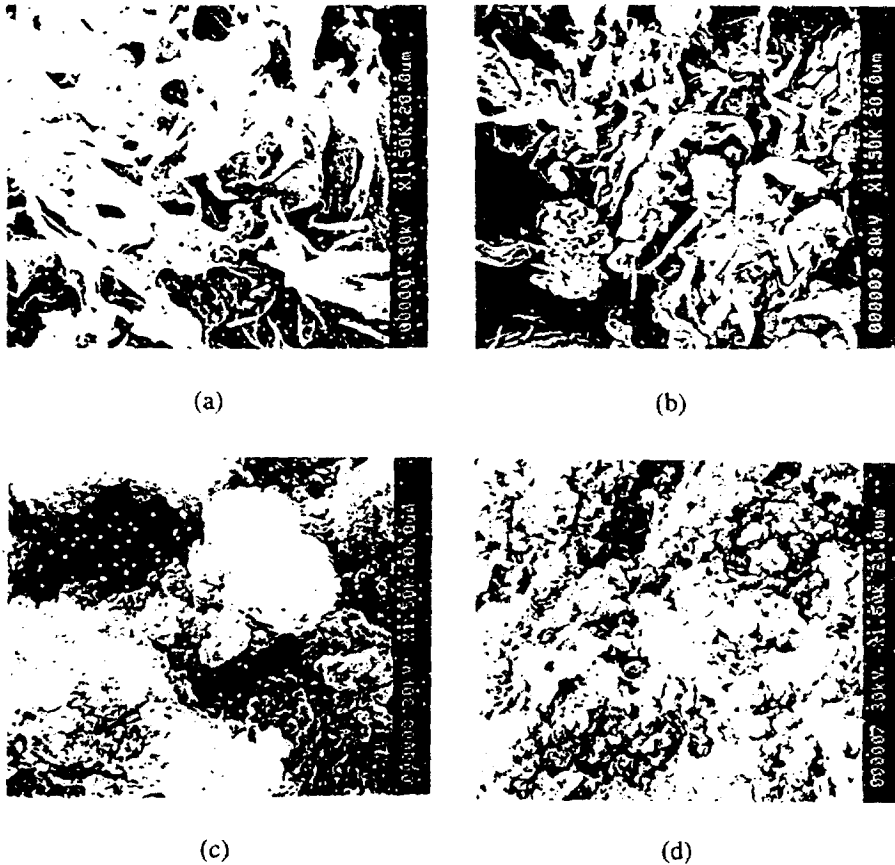


Fig 3. Scanning Electron Micrographs of PANI-PS composites.
 (a) 2.4 wt.% PANI (b) 9.4 wt.% (c) 24.4 wt.% (d) PANI.

참고문헌

1. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G. and Heeger, A. J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 578.
2. Li, S., Cao, Y. and Xue, Z.: *Synth. Met.*, **20**, 141(1987).
3. Tzou, K. and Gregory, R. V.: *Synth. Met.*, **53**, 365(1993)
4. Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A. J.: *Synth. Met.*, **48**, 91(1992)